

S63-151010

An electric double layer capacitor is disclosed which have a basic cell sealed therein which comprising: a porous separator with electron nonconductivity and ion permeability; a polarized electrode consisting essentially of active carbon, electrolyte, conductive material, and binder, which set up at least one side of the porous separator; and an electroconductive collecting electrode which set up at both side of a formation of the porous separator and polarized electrode. According to the invention, the electric double layer capacitor with low equivalent series resistance whose change over time is suppressed can be obtained.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-151010

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月23日

H 01 G 9/00

A-7924-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑯ 特 願 昭61-297803

⑰ 出 願 昭61(1986)12月16日

⑱ 発 明 者	原 田 延 幸	東京都台東区上野1丁目2番12号	太陽誘電株式会社内
⑲ 発 明 者	齋 藤 博	東京都台東区上野1丁目2番12号	太陽誘電株式会社内
⑳ 発 明 者	青 嶋 良 幸	東京都台東区上野1丁目2番12号	太陽誘電株式会社内
㉑ 出 願 人	太陽誘電株式会社	東京都台東区上野1丁目2番12号	
㉒ 代 理 人	弁理士 佐野 忠		

明 細 書

1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

(1) 非電子伝導性かつイオン透過性の多孔質セバレータと、この多孔質セバレータの少なくとも一方の側に設けられる活性炭と電解質と導電性物質とバインダーとを主成分とする分極性電極と、これらの多孔質セバレータと分極性電極とからなる構成体の両側に設けられる電子伝導性の導電性集電電極を有する基本セルを封止した構造を有することを特徴とする電気二重層コンデンサ。

(2) バインダーは球状粒子でありその粒径が活性炭の1/5以下であり、かつその使用量が活性炭100重量部に対して0.1重量部～5重量部であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層コンデンサ。

(3) バインダーは熱可組成樹脂及びBステージ熱硬化性樹脂のうち少なくともいずれか1つであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の

電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電気二重層コンデンサに係り、詳しくは分極性電極の性能を改善したものに関する。従来の技術

電気二重層コンデンサは、従来のコンデンサに比較して単位体積当たり数千倍にも及ぶ静電容量を持っているため、コンデンサと電池の両方の機能を有することかでき、例えば後者よりの応用例としてバックアップ用電源に用いられている。

電気二重層コンデンサは、例えば第3図に示すように、非電子伝導性かつイオン透過性の多孔質セバレータ1を介して活性炭と電解質溶液からなる1対の分極性電極2、2'を設け、これらのそれぞれの分極性電極に電子伝導性かつイオン不透過性の導電性集電電極3、3'を設けて基本セルを構成し、この基本セルをゴム4、4'により封止した構造を有するものである。これにより導電性集電電極3、3'に電圧を印加したとき、多孔質セバ

ータ1を通して電解質溶液のイオンをプラス、マイナスの電荷に分離し、導電性集電電極3、3'との間にそれぞれ電気二重層を形成させることを可能にし、その動作の信頼性を維持するとともに、取扱の便宜をはかったものである。

ところで、分極性電極2、2'には、電解質溶液として例えば酸、アルカリ等の水溶液が用いられ、電極材料としてこの電解質溶液に化学的に安定であり、かつ比表面積が大きく、充填密度を高くすることができこれらに正比例したコンデンサの静電容量を得ることができる活性炭が多く用いられている。

この活性炭は天然材料や人工高分子材料から作られるが、前者の例としてはヤシガラ活性炭が挙げられる。ヤシガラ活性炭はその産出量が多く、価格が安いことでは優れているが、その比表面積は1500g/m²に過ぎない。一方、人工高分子材料から作られる活性炭には、フェノール、レーヨン、ポリアクリルニトリル等の樹脂を炭化賦活した活性炭が挙げられ、その具体例としては例えばフェ

ノール樹脂のファイバ(繊維)状、クロス(布)状に加工したものを高温の酸化性ガス(例えば水蒸気、空気、二酸化炭素等)との気相反応で炭化賦活して調製したものが用いられる。これらの活性炭はその比表面積が1500~2000g/m²とヤシガラ活性炭より大きく好ましい。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、これらの天然材料、人工高分子材料から作成される活性炭と電解質溶液からなる分極性電極を使用した電気二重層コンデンサは、長時間使用していると、その等価直列抵抗が増大し、自己放電が速くなると言う問題点があった。

このような等価直列抵抗の経時変化を推定する方法としては、電気二重層コンデンサを85℃に保たれた湿度雰囲気中に1000時間放置した後の等価直列抵抗の劣化率を求めている。例えばヤシガラ活性炭を用いた直径15mm、厚さ1.0mmの電気二重層コンデンサの85℃、1000時間放置後の等価直列抵抗の劣化率は40~50%であった。

本発明の目的は、分極性電極の等価直列抵抗の

経時的な劣化を抑制し、自己放電を速くするようなことのない電気二重層コンデンサを提供するものである。

問題点を解決するための手段

本発明は、上記問題点を解決するために、非電子伝導性かつイオン透過性の多孔質セパレータと、この多孔質セパレータの少なくとも一方の側に設けられる活性炭と電解質と導電性物質とバインダーとを主成分とする分極性電極と、これらの多孔質セパレータと分極性電極とからなる構成体の両側に設けられる電子伝導性の導電性集電電極を有する基本セルを封止した構造を有することを特徴とする電気二重層コンデンサを提供するものである。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明における電気二重層コンデンサの分極性電極は活性炭、電解質溶液、導電性物質及びバインダーを主要成分とする。

活性炭としては、例えばレゾール型フェノール樹脂の如き熱硬化性樹脂を炭化したあと、賦活し

て製造したものが例示される。上記レゾール型フェノール樹脂の縮重合度は各種のものが使用できるが、これらに限らず他の樹脂で変性した変性フェノール樹脂やその他の熱硬化性樹脂も使用できる。

この熱硬化性樹脂を炭化し、賦活するには各種の方法があり、そのいずれも使用可能であるが、例えば賦活方法としては大別してガス賦活方法、薬品賦活方法の二通り挙げられる。前者は各種の高温の酸化性ガス(例えば水蒸気、二酸化炭素、空気など)との気相反応で賦活する方法であり、後者は脱水性の塩類や酸(塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、リン酸、硫酸など)と750℃以下の温度で反応させる方法である。これらの方法による一例として水蒸気と塩化亜鉛による賦活炭の細孔分布では、後者が数10人、前者が10人以下に細孔半径の中心があることが例示される。これらのガス賦活方法、薬品賦活方法は併用されることもできる。

活性炭には上記のほか従来使用されているヤ

BEST AVAILABLE COPY

シガラ活性炭等の天然材料から作られる活性炭、フェノール、レーヨン、ポリアクリルニトリル等の人工高分子材料から作られる活性炭のいずれも単独又は組合わせて使用でき、その形状もファイバ(繊維)状、クロス状等無定形のものも用いられる。

上記電解質としては、電解質溶液とするときは水溶液系と非水溶液系のいずれも用いられる。水溶液系には酸、アルカリ、あるいはそれらの塩を溶解したものが挙げられ、飽和濃度で使うことが好ましいがこれらにかぎるものではない。

非水溶液系にはプロピレンカーボネート、γ-ブチラクトン、アセトニトリル等の高誘電率の有機溶媒に例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 等のリチウム塩やその他金属アルカリ塩やアンモニウム塩等の無機酸塩を溶解したものが挙げられる。

また、本発明に用いられる導電性物質にはファーンズ法によるアセチレンブラックが最も好ましいが、他のファーンズ法あるいは衝撃法によるカ

ーボンブラック、チャンネル法によるカーボンブラック、グラフアイト、ポリアセチレンの如き導電性高分子、カーボン繊維、金属繊維、金属フレーク、金属粉末等が例示される。

また、本発明に用いられるバインダーは、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチル(メタ)アクリレート等のアクリルモノマーの重合体からなるアクリル樹脂あるいはこれらのモノマーと他のモノマーの共重合体、ビニル単独重合体、ビニル共重合体、アセタール樹脂、ナイロン等のポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂等の熱硬化性樹脂が例示される。また、フェノール系樹脂等のBステージ熱硬化性樹脂(常温で固体であって加熱すると軟化する樹脂)も用いられる。なお、この場合軟化したバインダは活性炭表面を過度に被覆しないので好ましい場合がある。これらの樹脂は電解質溶液に溶解しても用いられるが、粒状でも用いられ、その粒径は活性炭の粒径の1/5以下であることが好ましい。1/5より大きいと、

活性炭粒子間の接触抵抗が大きくなり、分極性電極全体の等価直列抵抗を増大させ好ましくない。また、このバインダーの使用量は、活性炭100重量部に対して0.1～5重量部使用し、外表面の1/3～1/5程度を覆う量が好ましく、1/3より被覆面積が多いと上記と同様に等価直列抵抗を増大し、1/5より被覆面積が小さいとこの等価直列抵抗の経時変化が大きくなり好ましくない。

なお、導電性物質とバインダーを例えば導電性樹脂により兼用することもでき、この場合も含む。

また、本発明に用いられる多孔質セパレータは、その材質としてはセロハン、ポリプロピレンやポリエチレン等の高分子材料が挙げられ、形状としては多数の微小な貫通孔を有する微孔フィルム、ある程度の厚みをもち複雑な微細孔をもつスポンジ状フィルム、不織布あるいはこれらを組合せたものが例示される。さらにこれらにかぎらず、電解液との共存性のよいこと、活性炭が通過しないこと、イオン透過性(あるいは気孔率)が大きいこと、機械的強度が十分であることの諸性質を

満足する材料も使用することができ、コンデンサ特性の点からは、漏れ電流の小さいことが必要なものには比較的気孔率の小さいもの、直列等価抵抗の小さいことが必要なものには比較的気孔率の大きいものが好ましい。

また、本発明に用いられる導電性集電電極としては、電解質溶液に安定な金属箔、導電性ゴム、不浸透処理した可撓性グラフアイト等が例示される。

本発明の電気二重層コンデンサを製造するには、例えば活性炭、導電性物質、バインダー粉末を粉体混合して活性炭表面に導電性物質とバインダー粉末を付着させた粉末混合物を調製する。つぎに例えば上記導電性物質をゴムに練り込んだ未加硫導電性ゴムシート板(集電電極となるもの)を底板にして筒状の未加硫ゴムのガスケットを載置し、その開放端から上端まで上記粉末混合物を充填する。これを圧密し、ついで電解質溶液に浸漬し、減圧含浸する。この後多孔質セパレータを充填物(分極性電極となるもの)側に当てがい、さらに

上記と同様に作成した電解質溶液を粉末混合物に含浸させたガasketをその充填物側を多孔質セパレータに当てがった状態で加圧する。このようにして基本セルができあがるが、これを封止容器に導電性接着剤で固定して収めリード線を接続できるようにすると電気二重層コンデンサができあがる。

本発明における電気二重層コンデンサには、多孔質セパレータの両側に分極性電極を有し、それぞれの分極性電極に集電電極を有する構造のもののみならず、多孔質セパレータの片側に分極性電極を有し、この分極性電極と多孔質セパレータのそれぞれに集電電極を設けたものも含まれる。

作用

分極性電極の電極材料の活性炭に導電性物質、バインダーを併用したので、導電性物質は活性炭粒子相互の接触抵抗を低くして等価直列抵抗を小さくし、バインダーは活性炭粒子相互を結着して電気部品として使用されている電気二重層コンデンサが長期使用中に動かされることがある等によ

り活性炭粒子相互に間隙が生じることを防止し、活性炭の充填状態を安定に維持して経時変化を抑制することができる。

実施例

次に本発明の実施例を第1図及び第2図に基づいて説明する。

実施例1

まず、筒状の未加硫絶縁性ブチルゴムのガasket(外径15mm、内径10mm、厚さ0.5mm)11、11'と、カーボンブラックとブチルゴムを練り合わせた未加硫導電性ブチルゴムシート(直径15mm、厚さ0.2mm)12、12'と、ポリプロピレン製の多孔質セパレータ(直径15mm、厚さ0.05mm)13を用意する。

また、レゾール型フェノール樹脂の粉末(平均粒径10 μ m)を炭化賦活して球状の活性炭粉末を得た。この活性炭粉末の比表面積はBET法により測定したところ、1500m²/gであった。

この球状の活性炭粉末100gと、アセチレンブラック(平均粒径0.5 μ m)30gと、球状のポリ

メチルメタアクリレート樹脂粉末(平均粒径0.5 μ m)15gとをメカノミル混合機(岡田精工株式会社製)で回転数200rpmで60分間混合して、活性炭の表面にアセチレンブラック粉末と、ポリメチルメタアクリレート樹脂粉末とを付着した活性炭混合粉末14を作成する。

なお、球状活性炭の表面にアセチレンブラックカーボン粉末と、ポリメチルメタアクリレート樹脂粉末とが活性炭の外表面の1/3程の面積に付着していることが電子顕微鏡によって確認された。

このような準備を行ったのち、上記未加硫導電性ブチルゴムシート12の上に上記ガasket11をその端面を接触させて置き、その上端開口部からアセチレンブラックカーボン粉末とポリメチルメタアクリレート樹脂粉末とを付着した活性炭混合粉末14をガasketの上面まで充填し、10kg/cm²の圧力を印加して成形体を作成した。次いで、該成形体を硫酸(30%濃度)中に浸漬し、減圧含浸器中で10⁻²Torrで減圧含浸を行い含浸成形体を作成する。

これとは別に上記と同様に上記未加硫導電性ブチルゴムシート12'と上記ガasket11'を組合わせ上記活性炭粉末14を充填、加圧し硫酸を含ませた含浸成形体を作成する。

次いで、上記多孔質セパレータ13の両主面を挟んで上記二つの含浸成形体をガasket11、11'の活性炭の露出している側の面を向かい合わせて重ね、5kg/cm²の圧力で加圧した状態で120℃、5時間放置して加硫処理する。これにより基本セルが作成されたことになる。

図示省略したが、次に別に用意したステンレス製の底板とキャップの上下2つの部材からなる封止容器の底板中央部に例えば上記導電性物質を接着剤で練り合わせた導電性接着剤を塗布し、その接着剤上に上記一方の含浸成形体の導電性ブチルゴムシート(集電電極)を重ねて固着し、更にキャップの内側中央部に上記と同様の導電性接着剤を塗布して上記他方の含浸成形体の導電性ブチルゴムシート(集電電極)を重ねて固着し、ついで上下部材の端部を絶縁性ゴムシール材を介してか

しめ、電気二重層コンデンサを製作する。

この電気二重層コンデンサについて次の測定を行った。すなわち、市販のLCRメータ（装置名YHP4274A）を用い、これに第2図に示すように測定試料とし上記で作成した電気二重層コンデンサ15を接続して1kHz、10mAを加え、室温に於けるこの電気二重層コンデンサの両端の電圧を測定し、この測定値からこの電気二重コンデンサの等価直列抵抗を次式により求めた。なお、第2図中16は測定装置本体、17は電流計、18は電圧計である。

$$\text{等価直列抵抗値} = \frac{V_c}{10} \quad \text{単位 } \Omega$$

ただし、 V_c : コンデンサ両端の電圧

次いで上記試料の電気二重層コンデンサを85℃の恒温槽内に1000時間放置した後上記と同様に等価直列抵抗を測定し、その測定値からこの加熱処理を行う前の試料の上記の測定値よりその変化率を求め表に示した。

樹脂粉末を用いなかった以外は同様にして電気二重コンデンサを得、これについても実施例1と同様にして等価直列抵抗の変化率を求め表に示した。

	活性炭の量(g)	アセチレンブラックの量(g)	バインダーの量(g)	変化率(%)
実施例1	100	30	15	8.5
実施例2	100	30	15	9.3
実施例3	100	10	0.1	13.0
実施例4	100	180	5	12.0
実施例5	100	5	0.5	13.5
実施例6	100	200	4.5	9.0
従来例	100	30	——	40.0

発明の効果

本発明によれば、分極性電極に使用した活性炭に導電性物質及びバインダーを併用したので、導電性物質により活性炭相互の接触抵抗を小さくするとともに、バインダーにより活性炭相互を結着して活性炭相互の移動を抑制することにより活性炭の充填密度の経時変化を抑制することができる。

実施例2

実施例1に於いて、ポリメチルメタクリレート粉末に代えて球状ナイロン粉末（平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）を用いた以外は実施例1と同様にして電気二重コンデンサを得、これについても実施例1と同様にして等価直列抵抗の変化率を求め表に示した。

実施例3、4

実施例1に於いて、ポリメチルメタクリレート粉末の使用量を表に示す割合にした以外は実施例1と同様にして電気二重コンデンサを得、これについても実施例1と同様にして等価直列抵抗の変化率を求め表に示した。

実施例5、6

実施例1に於いて、アセチレンブラックカーボン粉末の使用量を表に示す割合にした以外は実施例1と同様にして電気二重コンデンサを得、これについても実施例1と同様にして等価直列抵抗の変化率を求め表に示した。

比較例

実施例1に於いて、ポリメチルメタクリレート

これにより等価直列抵抗の小さい、その経時変化の抑制された電気二重層コンデンサを提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の電気二重層コンデンサの製造過程を示す図、第2図はその測定装置の回路図、第3図は電気二重層コンデンサの基本セルの断面図である。

図中、1、13は多孔質セパレータ、2、2'は分極性電極、3、3'、12、12'は集電電極、14は活性炭混合物である。

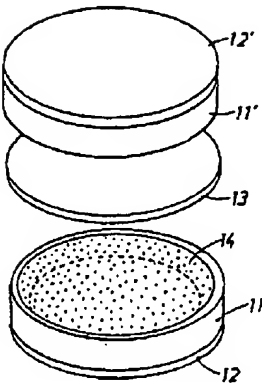
昭和61年12月16日

特許出願人 太陽誘電株式会社

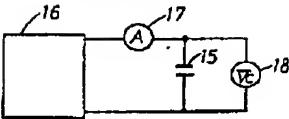
代理人 弁理士 佐野 忠



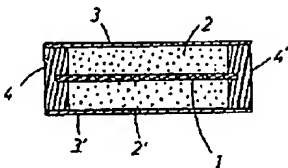
第 1 図



第 2 図



第 3 図



BEST AVAILABLE COPY